

Парамагнитный резонанс (статья из журнала «Наука и жизнь» № 5, 1957)

Е. К. Завойский, член-корреспондент Академии наук СССР

Явление парамагнитного резонанса было открыто в 1944 году советским ученым Е. К. Завойским. Изучение парамагнитного резонанса как в СССР, так и за рубежом позволило не только познать его новые стороны, но и разработать многочисленные экспериментальные методы, основанные на использовании этого явления. Исследования парамагнитного резонанса оказались весьма плодотворными для ядерной физики, изучения сложных вопросов течения химических реакций, строения твердых и жидких веществ. Дальнейшие работы, бесспорно, откроют еще много новых возможностей использования этого интереснейшего физического явления.

Выдающееся значение открытия парамагнитного резонанса отмечено присуждением члену-корреспонденту Академии наук СССР Евгению Константиновичу Завойскому Ленинской премии.

Существует много веществ, атомы которых подобны очень малым магнитным стрелкам. Если к такому веществу поднесен магнит, то атомы тела испытывают притяжение к нему. У большинства тел эти силы притяжения слабы. Такие вещества называют парамагнитными (или парамагнетиками), в отличие от ферромагнитных тел, которые, подобно железу, с большой силой притягиваются магнитами. Примерами парамагнитных тел могут служить некоторые металлы, многие соли меди, железа, марганца, хрома, редкоземельных элементов и большое количество других неорганических и органических соединений.

Если мы представим себе атомы парамагнитных веществ как маленькие магнитные стрелки, то можно сказать, что атомы способны свободно вращаться около своих осей, подобно стрелке компаса. Когда парамагнитное тело находится вдалеке от магнитов (на него не действуют внешние магнитные поля), то в расположении магнитных стрелок-атомов нет никакого общего порядка, так как тепловое движение атомов тела немедленно нарушит этот порядок, если бы даже он возник. Такое состояние тела называется размагниченным. Но как только к телу подносится магнит, атомы начинают выстраиваться вдоль поля, подобно стрелке компаса. Чем сильнее магнитное поле, тем строже порядок между атомами-магнетиками. На этом аналогия со стрелкой компаса кончается. Как мы знаем, тепловое движение старается нарушить порядок в расположении атомов-магнетиков, а в компасе эти силы не играют роли. Кроме того, стрелка компаса стоит устойчиво только тогда, когда один, всегда определенный конец ее смотрит на Северный полюс Земли (этим и пользуются люди), а атомы-магнетики имеют в простейшем случае два устойчивых положения в магнитном поле: вдоль него и против.

Радиочастотные кванты

Два устойчивых положения атома-магнетика в магнитном поле существенно отличаются друг от друга. Так, если он стоит вдоль поля (подобно стрелке компаса в магнитном поле Земли), то для того, чтобы придать ему обратное направление, требуется затратить некоторую работу. Но если атом-магнетик стоит против поля, то при повороте он может сам совершить работу. Величина ее равна работе, необходимой для поворота атома-магнетика против поля, если он стоял сначала по полю.

Таким образом, атом-магнетик, расположенный против магнитного поля, обладает большей энергией, чем атом, стоящий по полю. Согласно квантовой теории, переход атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией сопровождается излучением кванта энергии, величина которого равна разности энергий атома в этих двух состояниях.

Каждой порции энергии (то есть каждому кванту) всегда отвечает определенная частота, носящая для магнитных тел название частоты Лармора. Чем сильнее внешнее магнитное поле, в котором находится тело, тем больше частота Лармора. Для многих веществ частота Лармора определяется произведением напряженности магнитного поля на коэффициент, равный $2,8 \cdot 10^6$. Например, частота в магнитном поле на поверхности Земли (напряженность поля равна около 0,2

эрстеда) будет $2,8 \cdot 10^6 \times 0,2 = 5,6 \cdot 10^5$ колебаний в секунду. Этой частоте отвечает длина радиоволны приблизительно 535 метров. Физики чаще используют волны длиной 1—3 сантиметра, которым соответствуют магнитные поля напряженностью около 11 000—3600 эрстед.

Мы рассмотрели процесс испускания кванта энергии атомом-магнитиком. Подобно этому происходит и поглощение кванта энергии атомом-магнитиком. Но поглотить квант может только атом-магнитик, стоящий вдоль поля, то есть атом, энергия которого в магнитном поле минимальна. Поглощая квант энергии, такой атом-магнитик поворачивается против поля.

В парамагнитных телах указанная переориентация атомов происходит и без действия радиочастотного поля благодаря интенсивному тепловому движению атомов. При этом атом-магнитик из положения по магнитному полю может встать против поля за счет охлаждения тела. Если же атом-магнитик первоначально стоял против магнитного поля и под влиянием ударов соседних атомов встанет по полю, то его энергия перейдет в тепловое движение атомов — тело несколько нагреется.

Радиочастотное поле может размагнитить тело

Когда парамагнитное тело вводится в магнитное поле, то атомы-магнетики занимают положение как вдоль него, так и против. Причем, как показывают опыт и теория, вдоль поля становится несколько большее число атомов. Это и означает, что тело намагничивается внешним полем.

Если на парамагнитное тело, намагниченное внешним магнитным полем, действовать радиоволнами, имеющими частоту Лармора, то будут происходить повороты атомов-магнетиков. Радиоволна передаст квант энергии атому, стоящему вдоль магнитного поля, и за счет этого он займет противоположное направление; если же атом был расположен против поля, то под действием радиоволн он станет вдоль него. При этом от такого атома радиочастотное поле получит квант энергии (это означает, что энергия передается генератору, создающему радиоволны). Так как вдоль магнитного поля расположено несколько большее число атомов, то естественно, что генератору будет возвращаться энергии меньше, чем от него берется. Это, конечно, приведет к выравниванию числа атомов-магнетиков, расположенных вдоль и против поля, то есть к размагничиванию тела.

Такое явление действительно наблюдается, но только при сильных радиочастотных полях; обычно же они бывают слабыми и тепловое движение атомов препятствует размагничиванию, в результате тело постепенно нагревается. По количеству выделенного тепла можно судить о действии радиоволн на атомы-магнетики.

Явление парамагнитного резонанса

Следовательно, в тех случаях, когда на парамагнетик действуют радиоволны, имеющие частоту, равную частоте Лармора, происходит переориентация его атомов-магнетиков: парамагнетик поглощает радиоволны и нагревается.

Это явление поглощения намагниченными парамагнетиками радиоволн частоты Лармора и называется парамагнитным резонансом.

Так как частота Лармора меняется с изменением напряженности магнитного поля, то при заданной частоте генератора легко подобрать такую напряженность магнитного поля, при которой произойдет парамагнитный резонанс. Поступая таким образом, мы как бы настраиваем атомы-магнетики на генератор радиочастоты, подобно тому, как настраивается радиоприемник на радиостанцию.

Как наблюдать парамагнитный резонанс

Рассмотрим одну из схем наблюдения парамагнитного резонанса. В этой схеме имеется генератор радиочастоты, ток от которого проходит через виток проволоки и возбуждает высокочастотное магнитное поле. Изучаемый парамагнетик помещается в сильное магнитное поле, создаваемое электромагнитом; ток в нем может изменяться с помощью переменного сопротивления. В цепь радиогенератора включается гальванометр (или осциллограф), показания которого очень чувствительны к величине энергии, поглощаемой парамагнетиком.

Изменяя поле электромагнита, легко добиться равенства частоты Лармора частоте генератора, что приведет к поглощению энергии парамагнетиком и будет обнаружено гальванометром. В результате измерений можно построить кривую парамагнитного резонанса, изображающую зависимость поглощенной парамагнетиком энергии радиочастотного поля от значения напряженности магнитного поля.

Влияет ли ядро атома на парамагнитный резонанс?

Резонансные кривые не всегда бывают столь просты, как это изображено, например, для треххлористого хрома. Так, на кривой парамагнитного резонанса для водного раствора хлористого марганца имеется большое число максимумов поглощения, что, оказывается, связано с действием ядра атома. Этот пример показывает, что не всегда атом вещества можно представить просто как один маленький магнетик: магнитные свойства присущи не только электронной оболочке атома, но и его ядру. В рассматриваемом случае ядро атома марганца обладает магнитными свойствами, и оно влияет на парамагнитный резонанс.

Поэтому с помощью парамагнитного резонанса могут быть изучены магнитные свойства атомных ядер. Впервые на это обратили внимание советские ученые С. А. Альтшулер и Б. М. Козырев.

Что дает изучение парамагнитного резонанса

Опыт показал, что частота Лармора и ширина линий парамагнитного резонанса зависят от строения кристаллической решетки твердых тел. В монокристаллах положение и ширина линий парамагнитного резонанса в очень сильной степени зависят от направления магнитного поля относительно осей кристалла. Это дает возможность изучать очень тонкие свойства многих кристаллов, недоступные оптическим, рентгеновским и другим методам исследования.

Парамагнитный резонанс позволил выяснить существенные вопросы строения жидких и твердых растворов, а также стекол. Большое количество интересных работ посвящено изучению парамагнитного резонанса в практически очень ценных веществах — полупроводниках и металлах.

На важность применения парамагнитного резонанса для решения специальных вопросов химии впервые указал Б. М. Козырев. В настоящее время это уже большая, бурно развивающаяся область научных исследований.

Сделаны попытки использовать парамагнитный резонанс для изучения биохимических процессов, связанных с деятельностью живого организма, и т. д.

В последнее время парамагнитный резонанс приобретает практическое значение в ядерной физике для получения так называемых поляризованных ядер. Вспомним, что многие ядра обладают магнитными свойствами и в этом отношении подобны магнитным стрелкам.

Благодаря тепловому движению атомов ядра-магнетики располагаются в телах в полном беспорядке, но при известных условиях их можно поляризовать, то есть установить все ядра-магнетики параллельно друг другу и так, чтобы их одноименные магнитные полюсы смотрели в одну сторону. Если поляризованные ядра радиоактивны, то излучаемые ими электроны или гамма-лучи вылетают из тела только под определенными углами по отношению к направлению поляризации ядер, и знание этих углов позволяет судить о строении ядра.

Поляризация ядер, как показывают теория и опыт, возникает в теле тогда, когда с помощью парамагнитного резонанса намагниченный парамагнетик размагничивается сильным радиочастотным полем. При этом электроны парамагнетика передают часть своей энергии ядрам и устанавливают их против магнитного поля.

Применение и изучение поляризованных ядер — новая и очень важная область ядерной физики.